

Best Available Copy

Family list**3** family members for:**JP2004281371**

Derived from 3 applications.

- 1 Cascaded organic electroluminescent devices with improved voltage stability**
Publication info: **EP1408563 A2** - 2004-04-14
- 2 CASCADED ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE HAVING IMPROVED VOLTAGE STABILITY**
Publication info: **JP2004281371 A** - 2004-10-07
- 3 Cascaded organic electroluminescent devices with improved voltage stability**
Publication info: **US6717358 B1** - 2004-04-06

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Best Available Copy

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

08168611 **Image available**

CASCADED ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE HAVING
IMPROVED VOLTAGE STABILITY

PUB. NO.: **2004-281371** [JP 2004281371 A]
PUBLISHED: October 07, 2004 (20041007)
INVENTOR(s): LIAO LIANG-SHENG
 KEVIN P KURUBEKKU
 COMFORT DUSTIN L
 TANG CHING W
APPLICANT(s): EASTMAN KODAK CO
APPL. NO.: 2003-349868 [JP 2003349868]
FILED: October 08, 2003 (20031008)
PRIORITY: 02 267252 [US 2002267252], US (United States of America),
 October 09, 2002 (20021009)
INTL CLASS: H05B-033/12; H05B-033/14

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cascaded organic electroluminescent device with connecting units having improved voltage stability.

SOLUTION: This device comprises an anode, an cathode, a plurality of organic electroluminescent units disposed between the anode and the cathode, wherein the organic electroluminescent units comprise at least a hole-transporting layer and an electron-transporting layer, and a connecting unit disposed between each adjacent organic electroluminescent units, wherein the connecting unit comprises, in sequence, an n-type doped organic layer, and an interfacial layer, and a p-type doped organic layer, and wherein the interfacial layer prevents diffusion or reaction between the n-type doped organic layer and the p-type doped organic layer.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-281371

(P2004-281371A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/12

H05B 33/14

F I

H05B 33/12

H05B 33/14

C

A

テーマコード(参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2003-349868 (P2003-349868)
 (22) 出願日 平成15年10月8日(2003.10.8)
 (31) 優先権主張番号 10/267252
 (32) 優先日 平成14年10月9日(2002.10.9)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク14650
 , ロチェスター、ステイト ストリート3
 43

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

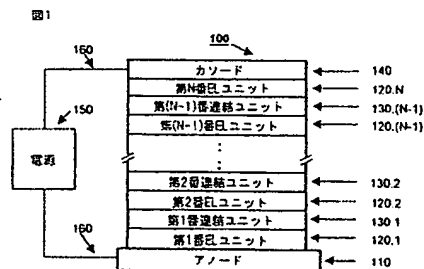
(54) 【発明の名称】 電圧安定性を向上したカスケード式有機電場発光デバイス

(57) 【要約】

【課題】 改良された電圧安定性を有する連結ユニットを含むカスケード式有機電場発光デバイスを提供する。

【解決手段】 該デバイスは、アノード；カソード；該アノードと該カソードとの間に配置された複数の有機電場発光ユニットであって、少なくとも正孔輸送層及び電子輸送層を含むもの；並びに、各隣接有機電場発光ユニット間に配置された連結ユニットであって、順に、 n 型ドーフト有機層、界面層及び p 型ドーフト有機層を含み、該界面層が該 n 型ドーフト有機層と該 p 型ドーフト有機層との間における拡散又は反応を防止するものを含んで成る。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) アノード；
- b) カソード；
- c) 該アノードと該カソードとの間に配置された複数の有機電場発光ユニットであって、少なくとも正孔輸送層及び電子輸送層を含むもの；並びに
- d) 各隣接有機電場発光ユニット間に配置された連結ユニットであって、順に、n型ドーフト有機層、界面層及びp型ドーフト有機層を含み、該界面層が該n型ドーフト有機層と該p型ドーフト有機層との間における拡散又は反応を防止するものを含んで成るカスケード式有機電場発光デバイス。

10

【請求項2】

該界面層がスペクトルの可視領域において90%以上の光透過率を有する、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項3】

該界面層が、電子エネルギーバンドギャップが4.0 eV未満である少なくとも1種の材料を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項4】

該界面層が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、カドミウム、ガリウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛又はアンチモンの化学量論的酸化物又は非化学量論的酸化物、又はこれらの組合せ、を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

20

【請求項5】

該界面層が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、カドミウム、ガリウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛又はアンチモンの化学量論的硫化物又は非化学量論的硫化物、又はこれらの組合せ、を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項6】

該界面層が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、カドミウム、ガリウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛又はアンチモンの化学量論的セレン化物又は非化学量論的セレン化物、又はこれらの組合せ、を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

30

【請求項7】

該界面層が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、カドミウム、ガリウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛又はアンチモンの化学量論的窒化物又は非化学量論的窒化物、又はこれらの組合せ、を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

40

【請求項8】

該界面層が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、カドミウム、ガリウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛又はアンチモンの化学量論的炭化物又は非化学量論的炭化物、又はこれらの組合せ、を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項9】

該界面層が少なくとも1種の金属材料を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項10】

50

該界面層が、仕事関数が4.0 eVより高い少なくとも1種の金属材料を含む、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項11】

該界面層の厚さが0.1 nm～10 nmの範囲内にある、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項12】

該界面層の厚さが0.1 nm～5 nmの範囲内にある、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項13】

該界面層が熱蒸発法で調製されたものである、請求項1に記載の連結ユニット。

【請求項14】

該界面層が電子ビーム蒸発法で調製されたものである、請求項1に記載の連結ユニット 10

【請求項15】

該界面層がイオンスパッタ法で調製されたものである、請求項1に記載の連結ユニット

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カスケード式(cascaded)有機電場発光デバイスを形成するため複数の有機電場発光(EL)ユニットを提供することに関する。

【背景技術】

20

【0002】

有機電場発光(EL)デバイスは20年以上にわたり知られているが、その性能上の制限が多く、望ましい用途にとって障害となっている。最も簡易な態様では、有機ELデバイスは、正孔注入用電極と、電子注入用電極と、そしてこれらの電極間に挟まれて光を放出させる電荷再結合を支援する有機層とを含んで成る。これらのデバイスは、一般に有機発光ダイオード、又はOLEDとも呼ばれている。初期のOLEDの代表例が、1965年3月9日発行のGurneeらの米国特許第3172862号明細書；1965年3月9日発行のGurneeらの米国特許第3173050号明細書；Dresnerの「Double Injection Electroluminescence in Anthracene」、RCA Review、第30巻、第322～334頁、1969年；及び1973年1月9日発行のDresnerの米国特許第3710167号明細書に記載されている。これらのデバイスの有機層は、通常は多環式芳香族炭化水素を含み、非常に厚い(1 μmをはるかに上回る)ものであった。その結果、動作電圧が非常に高く、100Vを超えることが多かった。

30

【0003】

最近のOLEDは、アノードとカソードとの間に極めて薄い層(例、1.0 μm未満)を配置してなる有機媒体を含む。本明細書中、「有機媒体」には、アノード電極とカソード電極との間の複数の層が包含される。層を薄化することにより有機層の抵抗が低下し、はるかに低い電圧で動作するデバイスが可能となった。Tangらの米国特許第4356429号明細書に最初に記載された基本的な2層形ELデバイス構造では、有機媒体のアノードに隣接する一方の有機層を特に正孔輸送用を選定し、したがってこれを正孔輸送層(HTL)と称し、そしてその他方の有機層を特に電子輸送用を選定し、これを電子輸送層(ETL)と称している。注入された正孔と電子とが有機媒体内で再結合することにより、効率的な電場発光が得られる。

40

【0004】

HTLとETLとの間に有機発光層(LEL)を含有する3層形OLEDも提案されており、例えば、Tangらの「Electroluminescence of Doped Organic Thin Films」、J. Applied Physics、第65巻、第3610～3616頁、1989年に記載されている。LELは、ホスト材料にゲスト材料をドープしたものである。さらに、Tangらの米国特許第4769292号明細書に、アノードとHTLとの間に正孔注入層(HIL)を追加した4層形OLEDも提案されている。これらの構造体によりデバイス効率が向上した。

【0005】

50

その上、OLEDの性能をさらに向上させるため、複数のOLED個体を垂直に積み上げて製造される、いわゆるスタック型OLEDという新種のOLED構造体も提案されている。Forrestらの米国特許第5703436号及びBurrowsらの米国特許第6274980号明細書に、彼等のスタック型OLEDが記載されている。彼等の発明では、同一色又は異色の光を別個独立に放出する複数のOLEDを垂直に積み上げることにより、スタック型OLEDが製造される。彼等のスタック型OLED構造体は、当該表示装置において積算濃度が一層高いフルカラー発光デバイスの製造を可能にするが、OLED毎に独立した電源が必要である。別の設計として、Jonesらの米国特許第6337492号明細書に、複数のOLEDを垂直に積み上げるに際し、当該スタックにおけるOLEDを個別にはアドレスしないで製造されたスタック型OLED構造体が提案されている。Jonesらは、彼等のスタック型構造体により発光出力及び動作寿命が向上できたと考えている。 10

【0006】

【特許文献1】米国特許第3172862号明細書

【特許文献2】米国特許第3173050号明細書

【特許文献3】米国特許第3710167号明細書

【特許文献4】米国特許第4356429号明細書

【特許文献5】米国特許第4769292号明細書

【特許文献6】米国特許第5703436号明細書

【特許文献7】米国特許第6274980号明細書

【特許文献8】米国特許第6337492号明細書

【非特許文献1】C.W. Tang他著、「Electroluminescence of Doped Organic Thin Films」、Journal of Applied Physics、第65巻、第9号、第3610～3616頁、1989年5月1日 20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したスタック型OLEDは、該スタック型OLEDを製造するための構成ブロックとして個別のOLED（アノード／有機媒体／カソード）を使用している。このように設計上複雑な構造体は、製造上重大な問題を提起する。スタック内部に電極（内部電極）が存在するため、可視光領域において高い光学的透明性を実現することが困難である。このため、デバイスの全体効率が低下する。 30

【0008】

本発明の目的は、全体的な動作安定性を向上させたカスケード式OLEDを製造することにある。

本発明の別の目的は、電圧安定性を向上させたカスケード式OLEDを製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した目的は、

a) アノード；

b) カソード；

c) 該アノードと該カソードとの間に配置された複数の有機電場発光ユニットであって、少なくとも正孔輸送層及び電子輸送層を含むもの；並びに 40

d) 各隣接有機電場発光ユニット間に配置された連結ユニットであって、順に、n型ドーフト有機層、界面層及びp型ドーフト有機層を含み、該界面層が該n型ドーフト有機層と該p型ドーフト有機層との間における拡散又は反応を防止するものを含んで成るカスケード式有機電場発光デバイスによって達成される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の有利な効果は、カスケード式OLEDを、内部電極を必要とすることなく機能させることができるため、光学的な損失を抑えることができる点にある。 50

本発明の別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDは、動作時の駆動電圧が非常に安定していることが挙げられる。

【0011】

本発明の別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDは、従来の非カスケード式OLEDデバイスと比較して、輝度効率 (cd/A) が顕著に高くなることが挙げられる。

本発明の別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDは、従来型のOLEDと同一電流下で動作させた場合に、明るさが増大することが挙げられる。

【0012】

別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDは、従来型のOLEDと同一の明るさで動作させた場合に、寿命が延びることが挙げられる。

本発明の別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDは、従来のスタック型OLEDと比較して、駆動電圧が低く、かつ、光学的出力が高いことが挙げられる。

【0013】

本発明の別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDは、単一電源を使用し、当該デバイスを外部回路に接続する電気バス導体を2本しか使用せずに動作させ得ることが挙げられる。このため、そのデバイス構造が従来技術に報告されているものよりも顕著に簡素化され、その製造がはるかに容易に、かつ、低コストになる。

【0014】

本発明の別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDは、放出色の異なる有機電場発光ユニットを適宜組み合わせることにより当該デバイスの発光色を調整する新規な方法が可能となることが挙げられる。

【0015】

本発明の別の有利な効果として、効率の高い白色電場発光が得られることが挙げられる。

本発明の別の有利な効果として、当該カスケード式OLEDをランプにおいて有効に使用できることが挙げられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

カスケード式OLEDを効率的に機能させるためには、有機ELユニット及び連結ユニットを構成する層の光学的透明性を可能な限り高くして、当該有機ELユニット内で発生した輻射線を当該デバイスから放出させることが必要である。さらに、当該輻射線をアノードから放出させる場合には、当該アノードは透明でなければならないが、カソードは不透明、反射性又は透明であってよい。当該輻射線をカソードから放出させる場合には、当該カソードは透明でなければならないが、アノードは不透明、反射性又は透明であってよい。有機ELユニットを構成する層は、一般に当該ELユニットで発生する輻射線に対して透光性であるため、それらの透明性がカスケード式OLEDを構築するに際し問題となることは一般にはない。同様に、連結ユニットを構成する層についても、透光性を可能な限り高くすることができるよう選ばれた有機材料及び適切なn型又はp型ドーパントから構築することができる。

【0017】

カスケード式OLEDを効率的に機能させるための別の要件として、連結ユニットは、隣接する2つの有機ELユニットの電子輸送層に電子を注入し、かつ、正孔輸送層に正孔を注入することが必要である。これらのデバイス特性の組合せ、すなわち、高い光学的透明性と優れた電荷注入性により、カスケード式OLEDは、高い電場発光効率を発揮し、かつ、全体的に低い駆動電圧で動作することができる。

【0018】

カスケード式OLEDの動作安定性は、連結ユニットの安定性に大きく左右される。具体的には、有機連結ユニットが必要な電子及び正孔注入を提供できるかどうかで、駆動電圧が大きな影響を受ける。一般に、異質の2種の材料が極めて近接していると、一方から他方へ物質が拡散する場合や、両者の境界を横断するように物質が相互拡散する場合のあるこ

とが知られている。カスケード式OLEDの場合、このような拡散が連結ユニットのn型ドーフト有機層とp型ドーフト有機層との間で起こるとするならば、個々のn型ドーフト層又はp型ドーフト層がもはや十分な導電性を発揮し得ないことから、当該有機連結ユニットの注入特性が相応に劣化し得る。拡散又は相互拡散は、温度依存性がある他、電界誘導型泳動のような別の因子にも左右される。カスケード式OLEDデバイスの場合、後者の影響がもっともらしい。というのも、OLEDの動作には、一般に 10^4 ボルト/cmもの高い電界が必要となるからである。カスケード式OLEDの連結ユニットにおけるこのような動作誘導型拡散を防止するため、n型ドーフト層とp型ドーフト層との間に本発明による界面層を導入し、相互拡散に対するバリヤを提供する。

【0019】

10

図1に本発明によるカスケード式OLED100を示す。このカスケード式OLEDはアノード110及びカソード140を有し、その少なくとも一方は透明である。該アノードと該カソードとの間にはN個の有機ELユニット120が配置されている。ここで、Nは1より大なる整数である。これらの有機ELユニットは、相互に、そしてアノード及びカソードに対し、直列的に接続されており、120.1~120.Nの符号が付けられている。ここで、120.1は第1番目のELユニット（アノードに隣接）であり、また120.Nは第N番目のユニット（カソードに隣接）である。用語「ELユニット120」は、本発明において120.1~120.Nで称されるELユニットのすべてを表す。Nが2より大なる場合、アノードにもカソードにも隣接しない有機ELユニットが存在することになり、これらを中間有機ELユニットと称することができる。隣接する2つの有機ELユニット間には連結ユニット130が配置されている。N個の有機ELユニットには全部でN-1個の連結ユニットが組み合わされており、それらに130.1~130.(N-1)の符号を付ける。連結ユニット130.1は有機ELユニットの120.1と120.2との間に配置され、連結ユニット130.2は有機ELユニットの120.2と120.3との間に配置され、そして連結ユニット130.(N-1)は有機ELユニットの120.(N-1)と120.Nとの間に配置される。用語「連結ユニット130」は、本発明において130.1~130.(N-1)で称される連結ユニットのすべてを表す。カスケード式OLED100は、電気導体160を介して電源150に外部接続される。

【0020】

カスケード式OLED100は、一对の接触電極であるアノード110とカソード140との間に、アノード110がカソード140よりも正電位となるように電源150から電位差を印加することにより動作する。この外部印加電位差は、N個の有機ELユニット間に、各ユニットの電気抵抗に比例して分布する。カスケード式OLEDを差し渡す電位差により、アノード110から正孔（正電荷）が第1番目の有機ELユニット120.1に注入され、またカソード140から電子（負電荷）が第N番目の有機ELユニット120.Nに注入される。同時に、各連結ユニット130.1~130.(N-1)において電子及び正孔が発生し、それらから分離される。例えば、連結ユニット130.(x-1) ($1 < x \leq N$)においてこのように発生した電子は、アノードに向かい、隣接有機ELユニット120.(x-1)に注入される。同様に、連結ユニット130.(x-1)においてこのように発生した正孔は、カソードに向かい、隣接有機ELユニット120.xに注入される。その後、これらの電子と正孔は、その対応する有機ELユニットにおいて再結合して光を発生させ、これが当該OLEDの透明電極（複数可）を介して観察される。換言すれば、カソードから注入された電子は第N番目の有機ELユニットから第1番目の有機ELユニットへとエネルギー的に流れ落ち、各有機ELユニットにおいて光を放出する。したがって、本発明においては、「スタック型OLED」の代わりに用語「カスケード式OLED」を使用する。

【0021】

各有機ELユニット120は複数の層を含むことができる。当該技術分野では、本発明の有機ELユニットとして使用することができる多くの有機EL多層構造体が知られている。これらには、HTL/ETL、HTL/LEL/ETL、HIL/HTL/LEL/ETL、HIL/HTL/LEL/ETL/EIL、HIL/HTL/電子阻止層又は正孔阻止層/LEL/ETL/EIL、HIL/HTL/LEL/正孔阻止層/ET 50

L/EILが含まれる。カスケード式OLEDの各有機ELユニットは、他の有機ELユニットと同一の又は異なる層構造体を有することができる。アノードに隣接する第1番目の有機ELユニットの層構造はHIL/HTL/LEL/ETLであることが好ましく、カソードに隣接する第N番目の有機ELユニットの層構造はHTL/LEL/ETL/EILであることが好ましく、そして中間有機ELユニットの層構造はHTL/LEL/ETLであることが好ましい。

【0022】

有機ELユニット120の有機層は、いずれも当該技術分野で知られている低分子OLED材料もしくは高分子LED材料又はこれらの組合せから形成することができる。カスケード式OLEDに含まれる各有機ELユニットの対応する有機層は、他の対応する有機層と同一であっても異なってもよい。有機ELユニットの一部が高分子型であり、その他のユニットが低分子型である、ということも可能である。

【0023】

各有機ELユニットは、性能を最適化し、又は所望の特性、例えば、OLED多層構造体を通る透光性、駆動電圧、輝度効率、発光色、製造適性、デバイス安定性、等を実現するように、選定することができる。

【0024】

カスケード式OLEDについて駆動電圧を最低化するためには、電場発光効率を損ねない範囲で可能な限り各有機ELユニットを薄くすることが望まれる。各有機ELユニットの厚さを500nm未満とすることが好ましく、これを2~200nmの範囲内にすることが一層好ましい。また、有機ELユニット内の各層の厚さを200nm以下とすることが好ましく、これを0.1~100nmの範囲内にすることが一層好ましい。

【0025】

カスケード式OLEDにおける有機ELユニットの数は、原則的には2以上である。カスケード式OLEDにおける有機ELユニットの数が、輝度効率(単位cd/A)を向上させ、又は最大化するような数であることが好ましい。

【0026】

知られているように、従来型のOLEDは、アノードと、有機媒体と、カソードとで構成されている。本発明におけるカソード式OLEDは、アノードと、複数の有機ELユニットと、複数の連結ユニットと、カソードとで構成されている。ここでは、連結ユニットが当該カスケード式OLEDの新規な特徴となる。

【0027】

隣接有機ELユニット間に設けられる連結ユニットは、当該隣接有機ELユニットへ効率的に電子及び正孔を注入することが要求されるため、きわめて重要である。連結ユニットの層構造を図2に示す。連結ユニットは、順に、n型ドーフト有機層131、界面層132及びp型ドーフト有機層133を含んで成る。n型ドーフト有機層131は、有機ELユニットのアノード側にあるETLに隣接し、そしてp型ドーフト有機層133は、有機ELユニットのカソード側にあるHTLに隣接する。n型ドーフト有機層は、隣接する電子輸送層に効率的に電子を注入するように選ばれる。p型ドーフト有機層は、隣接する正孔輸送層に効率的に正孔を注入するように選ばれる。連結ユニットにおいて界面層を使用するのは、n型ドーフト有機層とp型ドーフト有機層との間で起こり得る相互拡散又は反応を防止するためである。カスケード式OLEDの動作特性を維持するため、この追加される界面層が、電気抵抗を上昇させたり、光学的透明性を低下させたりすることがあってはならない。そうでないと駆動電圧が上昇し、また光出力が低下してしまう。したがって、当該界面層は、スペクトルの可視領域において90%以上の光透過率を有する。当該界面層の化学組成及び厚さは、拡散遮断性と光学特性の双方に影響を及ぼすので、最適化する必要がある。特に有機層は付着に際して劣化を受けやすいので、付着方法についても最適化する必要がある。

【0028】

n型ドーフト有機層とは、当該層が導電性であり、かつ、その電荷担体が主として電子であることを意味する。当該導電性は、ドーパントからホスト材料へ電子が移動する結果

として電荷移動錯体が形成されることによって付与される。電子をホスト材料へ供与する際の当該ドーパントの濃度及び有効性に依存して、当該層の導電性は半導体性から導体性までの範囲をとり得る。同様に、p型ドーフト有機層とは、当該層が導電性であり、かつ、その電荷担体が主として正孔であることを意味する。当該導電性は、ドーパントからホスト材料へ正孔が移動する結果として電荷移動錯体が形成されることによって付与される。正孔をホスト材料へ供与する際の当該ドーパントの濃度及び有効性に依存して、当該層の導電性は半導体性から導体性までの範囲をとり得る。

【 0 0 2 9 】

各連結ユニットにおけるn型ドーフト有機層は、ホスト有機材料及び少なくとも1種のn型ドーパントを含む。n型ドーフト有機層に含まれるホスト材料は、低分子材料もしくは高分子材料又はそれらの組合せを含む。このホスト材料が電子輸送を支援し得ることが好ましい。各連結ユニットにおけるp型ドーフト有機層は、ホスト有機材料及び少なくとも1種のp型ドーパントを含む。当該ホスト材料は、低分子材料もしくは高分子材料又はそれらの組合せを含む。このホスト材料が正孔輸送を支援し得ることが好ましい。一般に、n型ドーフト有機層のためのホスト材料とp型ドーフト有機層のためのホスト材料とは、伝導の種類が異なるため、異なるものとなる。しかしながら、場合によって、有機材料の中には、n型ドーフト有機層又はp型ドーフト有機層のいずれにおいてもホストとして使用できるものがある。こうした材料は正孔又は電子のどちらの輸送も支援することができる。適当なn型ドーパント又はp型ドーパントをドーピングすると、当該ドーフト有機層は、それぞれ電子輸送性又は正孔輸送性を主に示すようになる。n型又はp型のドーピング濃度は、0.01～20体積%の範囲内にすることが好ましい。各連結ユニットの全体厚は、典型的には200nm未満であり、好ましくは約1～150nmの範囲内である。

【 0 0 3 0 】

従来型のOLEDデバイスに使用されている電子輸送性材料が、n型ドーフト有機層のためのホスト材料として有用な種類を代表する。好適な材料は、オキシシン（通称8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）それ自体のキレートをはじめとする金属キレート化オキシノイド系化合物、例えばトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム、である。他の材料として、Tangの米国特許第4356429号明細書に記載されている各種ブタジエン誘導体、Van Slykeらの米国特許第4539507号明細書に記載されている各種複素環式蛍光増白剤、トリアジン、ヒドロキシキノリン誘導体、及びベンズアゾール誘導体が挙げられる。また、シロール誘導体、例えば、村田ら（Applied Physics Letters, 80, 189, 2002）が報告した2,5-ビス（2',2"-ビピリジン-6-イル）-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシラシクロペンタジエンも、有用なホスト材料である。

【 0 0 3 1 】

連結ユニットのn型ドーフト有機層においてn型ドーパントとして使用される材料には、仕事関数が4.0eV未満である金属又は金属化合物が含まれる。特に有用なドーパントとして、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属及びアルカリ土類金属化合物が挙げられる。用語「金属化合物」には、有機金属錯体、金属有機塩及び無機の塩、酸化物及びハロゲン化合物が包含される。含金属n型ドーパントの種類の中では、特に、Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy又はYb及びこれらの無機化合物又は有機化合物が有用である。また、連結ユニットのn型ドーフト有機層においてn型ドーパントとして使用される材料には、電子供与性が強い有機還元剤も含まれる。「電子供与性が強い」とは、当該有機ドーパントが、当該ホストとの電荷移動錯体を形成するため当該ホストに対して少なくとも一部の電子的電荷を供与できなければならないことを意味する。有機分子の非限定例として、ビス（エチレンジチオ）-テトラチアフルバレン（BEDT-TTF）、テトラチアフルバレン（TTF）及びそれらの誘導体が挙げられる。高分子ホストの場合には、当該ドーパントは、上記のいずれであってもよく、また当該ホストに対して、少量成分として、分子レベルで分散される又は共重合される材料であってもよい。

【 0 0 3 2 】

従来型のOLEDデバイスに使用されている正孔輸送性材料が、p型ドーパント有機層のためのホスト材料として有用な種類を代表する。好適な材料として、少なくとも一つが芳香族環の環員である炭素原子にのみ結合している3価窒素原子を1個以上含有する芳香族第三アミンが挙げられる。一つの形態として、芳香族第三アミンはアリールアミン、例えば、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン又は高分子アリールアミンであることができる。1以上のビニル基で置換された、及び/又は少なくとも一つの活性水素含有基を含む、その他の好適なトリアリールアミンが、Brantleyら（米国特許第3567450号及び同第3658520号明細書）に記載されている。より好ましい種類の芳香族第三アミンは、Van Slykeら（米国特許第4720432号及び同第5061569号明細書）に記載されているような、2以上の芳香族第三アミン部分を含むものである。非限定例として、N,N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ジフェニル-ベンジジン（NPB）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）及びN,N,N',N'-テトラナフチル-ベンジジン（TNB）が挙げられる。

【0033】

連結ユニットのp型ドーパント有機層においてp型ドーパントとして使用される材料には、電子求引性が強い酸化剤が含まれる。「電子求引性が強い」とは、当該有機ドーパントが、当該ホストとの電荷移動錯体を形成するため当該ホストから一部の電子的電荷を受容できなければならないことを意味する。非限定例の一部として、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン（F₄-TCNQ）その他TCNQの誘導体のような有機化合物、及びヨウ素、FeCl₃、FeF₃、SbCl₅その他の金属ハロゲン化合物の一部のような無機酸化剤が挙げられる。高分子ホストの場合には、当該ドーパントは、上記のいずれであってもよく、また当該ホストに対して、少量成分として、分子レベルで分散される又は共重合される材料であってもよい。

【0034】

n型又はp型のどちらのドーパント有機層のホストにも使用することができる材料の例として、米国特許第5972247号明細書に記載されている各種アントラセン誘導体、4,4'-ビス（9-ジカルバゾリル）-ビフェニル（CBP）のような特定のカルバゾール誘導体、及び米国特許第5121029号明細書に記載されている4,4'-ビス（2,2'-ジフェニルビニル）-1,1'-ビフェニルのようなジスチルアリール誘導体が挙げられるが、これらに限定はされない。

【0035】

連結ユニットにおいて有用な界面層132は、少なくとも1種の無機半導体又は該半導体を2種以上組み合わせたものを含む。好適な半導体は、電子エネルギーバンドギャップが4.0eV未満でなければならない。電子エネルギーバンドギャップは、当該分子の最高被占軌道と最低空軌道との間のエネルギー差として定義される。有用な種類の材料は、元素周期律表（例、VWR Scientific Productsの刊行物である元素周期律表）の第IVA族、第VA族、第VIA族、第VIIA族、第IIIA族、第IB族、第IIB族、第IIIB族、第IVB族及び第VB族に列挙されている元素の化合物の中から選ぶことができる。これらの化合物には、炭化物、珪化物、窒化物、リン化物、ヒ化物、酸化物、硫化物、セレン化物及びテルル化物並びにこれらの混合物が含まれる。これらの半導体化合物は、化学量論状態であっても非化学量論状態であってもよい。すなわち、含まれる金属成分が過剰であったり欠乏したりしていてもよい。界面層132に特に有用な材料として、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、カドミウム、ガリウム、タリウム、珪素、ゲルマニウム、鉛及びアンチモンの半導体酸化物又はこれらの組合せが挙げられる。界面層132に特に有用な材料には、セレン化亜鉛、窒化ガリウム、炭化珪素又はこれらの組合せが含まれる。

【0036】

連結ユニットにおいて有用な界面層132は、少なくとも1種以上の金属材料を含むことができ、SzeのPhysics of Semiconducting Devices、第2版、Wiley、N.Y.、1981、第2

51頁に記載されているように、これら金属材料の少なくとも1種は4.0 eVより高い仕事関数を有する。

【0037】

連結ユニットの構築に適した界面層132の厚さは0.05nm~10nmの範囲内にある。好ましくは、当該範囲は、無機半導体の場合は0.1nm~5nmであり、また金属材料の場合は0.05nm~1nmである。

【0038】

連結ユニットの構築に適した界面層132は、熱蒸発法、電子ビーム蒸発法又はイオンスパッタ蒸着法によって加工製作される。界面層132は、有機層を付着させる方法に適合する熱蒸発法によって加工製作されることが好ましい。

【0039】

本発明のカスケード式OLEDは、カソード又はアノードのいずれが接触していてもよい支持基板の上に設けられることが典型的である。基板に接している電極を、便宜上、底部電極と称する。底部電極をアノードにすることが慣例的であるが、本発明はそのような構成に限定されるものではない。基板は、意図される発光方向に依存して、透光性又は不透明のいずれかであることができる。基板を介してEL発光を観察する場合には透光性が望まれる。このような場合、透明なガラス又はプラスチックが通常用いられる。上部電極を介してEL発光を観察する用途の場合には、底部支持体の透過性は問題とならないため、透光性、吸光性又は光反射性のいずれであってもよい。この場合の用途向け基板には、ガラス、プラスチック、半導体材料、シリコン、セラミックス及び回路基板材料が含まれるが、これらに限定はされない。もちろん、このようなデバイス構成には、透光性の上部電極を提供する必要はある。

【0040】

アノード110は、これを介してEL発光を観察する場合には、当該発光に対して透明又は実質的に透明であることが必要である。本発明に用いられる一般的な透明アノード材料はインジウム錫酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)及び酸化錫であるが、例示としてアルミニウム又はインジウムをドーブした酸化亜鉛、マグネシウムインジウム酸化物及びニッケルタングステン酸化物をはじめとする他の金属酸化物でも使用することができる。これらの酸化物の他、窒化ガリウムのような金属窒化物、セレン化亜鉛のような金属セレン化物、及び硫化亜鉛のような金属硫化物をアノードとして使用することもできる。カソード電極を介してのみEL発光を観察する用途の場合には、アノードの透過性は問題とならず、透明、不透明又は反射性を問わずいずれの導電性材料でも使用することができる。このような用途向けの導体の例として、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム及び白金が挙げられるが、これらに限定はされない。典型的なアノード材料は、透過性であってもそうでなくても、4.0 eVより高い仕事関数を有する。望ましいアノード材料は、一般に、蒸発法、スパッタ法、化学的気相成長(CVD)法又は電気化学法のような適当な手段のいずれかによって付着される。アノードは、周知のフォトリソグラフ法によってパターン化することもできる。必要に応じ、短絡を極力抑え、又は反射性を高めるために、他の層を適用する前にアノードを磨き、その表面粗さを低下させてもよい。

【0041】

常に必要であるわけではないが、第1番目の有機ELユニットに、アノード110と接触するようにHILを設けることがしばしば有用となる。HILは、後続の有機層の薄膜形成性を改良し、かつ、HTLへの正孔注入を促進することにより、カスケード式OLEDの駆動電圧を低下させるのに役立つことができる。HILに用いるのに好適な材料として、米国特許第4720432号明細書に記載されているポルフィリン系化合物、米国特許第6208075号明細書に記載されているプラズマ蒸着フルオロカーボンポリマー、及びある種の芳香族アミン、例えば、*m*-MTDATA(4,4',4''-トリス[(3-エチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン)が挙げられるが、これらに限定はされない。米国特許第6423429号に記載されているように、上記の連結ユニットにおいて使用されるp型ドープト有機層も有用である。有機ELデバイスに有用であることが報告されている別の代わりの正孔注入

10

20

30

40

50

性材料が、欧州特許出願公開第0891121号及び同第1029909号明細書に記載されている。

【0042】

有機ELユニットのHTLは、芳香族第三アミンのような少なくとも1種の正孔輸送性化合物を含む。芳香族第三アミンとは、少なくとも一つが芳香族環の環員である炭素原子にのみ結合している3価窒素原子を1個以上含有する化合物であると解される。一つの形態として、芳香族第三アミンはアリールアミン、例えば、モノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン又は高分子アリールアミンであることができる。トリアリールアミン単量体の例が、米国特許第3180730号(Klupfelら)に示されている。1以上のビニル基で置換された、及び／又は少なくとも一つの活性水素含有基を含む、その他の好適なトリアリールアミンが、Brantleyらの米国特許第3567450号及び同第3658520号に記載されている。

【0043】

より好ましい種類の芳香族第三アミンは、米国特許第4720432号及び同第5061569号に記載されているような芳香族第三アミン部分を2個以上含有するものである。HTLは、芳香族第三アミン化合物の単体又は混合物で形成することができる。有用な芳香族第三アミンを例示する。

【0044】

- 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン
- 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン
- 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クアドリフェニル
- ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン
- N,N,N-トリ(p-トリル)アミン
- 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)-スチリル]スチルベン
- N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビスフェニル
- N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビスフェニル
- N,N,N',N'-テトラ-1-ナフチル-4,4'-ジアミノビスフェニル
- N,N,N',N'-テトラ-2-ナフチル-4,4'-ジアミノビスフェニル
- N-フェニルカルバゾール
- 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ビスフェニル
- 4,4"-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル
- 4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン
- 4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4"-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル
- 4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-(8-フルオルアンテニル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-(2-ナフタセニル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-(2-ベリレニル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニルアミノ]ビスフェニル
- 2,6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン
- 2,6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン
- 2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン
- N,N,N',N'-テトラ(2-ナフチル)-4,4"-ジアミノ-p-ターフェニル
- 4,4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)-フェニル]アミノ]ビスフェニル
- 4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)アミノ]ビスフェニル
- 2,6-ビス[N,N-ジ(2-ナフチル)アミン]フルオレン

1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

4,4',4"-トリス[(3-メチルフェニル)フェニルアミノ]トリフェニルアミン

【 0 0 4 5 】

別の種類の有用な正孔輸送性材料として、欧州特許第 1 0 0 9 0 4 1 号に記載されているような多環式芳香族化合物が挙げられる。オリゴマー材料をはじめとする、アミン基を 3 個以上含有する芳香族第三アミンを使用してもよい。さらに、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン及びPEDOT/PSSとも呼ばれているポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)のようなコポリマー、といった高分子正孔輸送性材料を使用することもできる。

【 0 0 4 6 】

10

米国特許第 4 7 6 9 2 9 2 号及び同第 5 9 3 5 7 2 1 号に詳述されているように、有機 EL ユニットの LEL は発光材料又は蛍光材料を含み、その領域において電子-正孔対が再結合する結果として電場発光が生じる。LEL は、単一材料で構成することもできるが、より一般的には、ホスト材料に単一又は複数種のゲスト化合物をドーピングしてなり、そこで主として当該ドーパントから発光が生じ、その発光色にも制限はない。LEL に含まれるホスト材料は、後述する電子輸送性材料、上述した正孔輸送性材料、又は正孔-電子再結合を支援する別の材料もしくはその組合せ、であることができる。ドーパントは、通常は高蛍光性色素の中から選ばれるが、リン光性化合物、例えば、国際公開第 9 8 / 5 5 5 6 1 号、同第 0 0 / 1 8 8 5 1 号、同第 0 0 / 5 7 6 7 6 号及び同第 0 0 / 7 0 6 5 5 号に記載されているような遷移金属錯体も有用である。ドーパントは、ホスト材料中、0.01 ~ 20 10 質量%の範囲内でコーティングされることが典型的である。ホスト材料として、ポリフルオレンやポリビニルアクリレン(例、ポリ(p-フェニレンビニレン)、PPV)のような高分子材料を使用することもできる。この場合、高分子ホスト中に低分子ドーパントを分子レベルで分散させること、又はホストポリマー中に二次成分を共重合させることによりドーパントを付加すること、が可能である。

【 0 0 4 7 】

ドーパントとしての色素を選定するための重要な関係は、当該分子の最高被占軌道と最低空軌道との間のエネルギー差として定義されるバンドギャップポテンシャルの対比である。ホストからドーパント分子へのエネルギー伝達の効率化を図るためには、当該ドーパントのバンドギャップがホスト材料のそれよりも小さいことが必須条件となる。リン光性 30 発光体の場合には、ホストの三重項エネルギー準位が、ホストからドーパントへのエネルギー移動を可能ならしめるに十分な高さであることも重要である。

【 0 0 4 8 】

有用性が知られているホスト及び発光性分子として、米国特許第 4 7 6 9 2 9 2 号、同第 5 1 4 1 6 7 1 号、同第 5 1 5 0 0 0 6 号、同第 5 1 5 1 6 2 9 号、同第 5 4 0 5 7 0 9 号、同第 5 4 8 4 9 2 2 号、同第 5 5 9 3 7 8 8 号、同第 5 6 4 5 9 4 8 号、同第 5 6 8 3 8 2 3 号、同第 5 7 5 5 9 9 9 号、同第 5 9 2 8 8 0 2 号、同第 5 9 3 5 7 2 0 号、同第 5 9 3 5 7 2 1 号及び同第 6 0 2 0 0 7 8 号に記載されているものが挙げられるが、これらに限定はされない。

【 0 0 4 9 】

40

8-ヒドロキシキノリン(オキシシ)及び類似の誘導体の金属錯体は、電場発光を支援することができる有用なホスト化合物の一種である。以下、有用なキレート化オキシノイド系化合物の例を示す。

C0-1: アルミニウムトリソキシシ〔別名、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)〕

C0-2: マグネシウムビスオキシシ〔別名、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム(II)〕

C0-3: ビス[ベンゾ{f}-8-キノリノラト]亜鉛(II)

C0-4: ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)

C0-5: インジウムトリソキシシ〔別名、トリス(8-キノリノラト)インジウム〕

50

C0-6: アルミニウムトリス(5-メチルオキシシ)〔別名、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)〕

C0-7: リチウムオキシシ(別名、(8-キノリノラト)リチウム(I))

C0-8: ガリウムオキシシ〔別名、トリス(8-キノリノラト)ガリウム(III)〕

C0-9: ジルコニウムオキシシ〔別名、テトラ(8-キノリノラト)ジルコニウム(IV)〕

【 0 0 5 0 】

有用なホスト材料の別の種類として、米国特許第 5 9 3 5 7 2 1 号に記載されている9, 10-ジ-(2-ナフチル)アントラセン及びその誘導体のようなアントラセン誘導体、米国特許第 5 1 2 1 0 2 9 号に記載されているジスチリルアアリーレン誘導体、並びに2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]のようなベンズアゾール誘導体が挙げられるが、これらに限定はされない。リン光性発光体の場合には、カルバゾール誘導体が特に有用なホストとなる。

【 0 0 5 1 】

有用な蛍光性ドーパントには、アントラセン、テトラセン、キサントセン、ペリレン、ルブレン、クマリン、ローダミン、キナクリドン、ジシアノメチレンピラン、チオピラン、ポリメチン、ピリリウム及びチアピリリウムの各化合物の誘導体、フルオレン誘導体、ペリフランテン誘導体、インデノペリレン誘導体、ビス(アジニル)アミンホウ素化合物、ビス(アジニル)メタン化合物並びにカルボスチリル化合物が包含される。

【 0 0 5 2 】

本発明の有機ELユニットのETLを形成するのに用いるのに好ましい薄膜形成性材料は、オキシシ(通称8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)それ自体のキレートをはじめとする金属キレート化オキシシノイド系化合物である。このような化合物は、電子の注入及び輸送を助長し、しかも高い性能レベルを示すと共に、薄膜への加工が容易である。オキシシノイド系化合物の例は先に列挙した通り。

【 0 0 5 3 】

その他の電子輸送性材料として、米国特許第 4 3 5 6 4 2 9 号に記載されている各種ブタジエン誘導体、及び米国特許第 4 5 3 9 5 0 7 号に記載されている各種複素環式蛍光増白剤が挙げられる。ベンズアゾール及びトリアジンもまた有用な電子輸送性材料である。

【 0 0 5 4 】

常に必要であるわけではないが、第 N 番目の有機ELユニットに、カソード 1 4 0 と接触するようにEILを設けることがしばしば有用となる。EILは、ETLへの電子注入を促進し、かつ、導電性を高めることで、カスケード式OLEDの駆動電圧を低下させるのに役立つことができる。EILに使用するのに好適な材料は、ドーパントとして強還元剤を含む又は、連結ユニットに使用される上記の n 型ドーパント有機層において記載したドーパントとして低仕事関数 (< 4. 0 e V) 金属を含む、上記のETLである。有機ELユニットにおいては、後述するように、別の無機電子注入材料が有用となる場合もある。

【 0 0 5 5 】

発光をアノードのみを介して観察する場合には、本発明に用いられるカソード層 1 4 0 は、ほとんどすべての導電性材料を含んでなることができる。望ましい材料は、下部の有機層との良好な接触が確保されるよう良好な薄膜形成性を示し、低電圧での電子注入を促進し、かつ、良好な安定性を有する。有用なカソード材料は、低仕事関数金属 (< 4. 0 e V) 又は合金を含むことが多い。好適なカソード材料の 1 種に、米国特許第 4 8 8 5 2 2 1 号明細書に記載されているMg:Ag合金(銀含有率 1 ~ 2 0 %)を含むものがある。別の好適な種類のカソード材料として、有機層(例、ETL)に接している薄い無機EILに、これより厚い導電性金属層をキャップしてなる二層形が挙げられる。この場合、無機EILは低仕事関数の金属又は金属塩を含むことが好ましく、その場合には、当該より厚いキャップ層は低仕事関数を有する必要はない。このようなカソードの一つに、米国特許第 5 6 7 7 5 7 2 号明細書に記載されている、LiF薄層にこれより厚いAl層を載せてなるものがある。その他の有用なカソード材料のセットとして、米国特許第 5 0 5 9 8 6 1 号、同第 5 0 5 9 8 6 2 号及び同第 6 1 4 0 7 6 3 号明細書に記載されているものが挙げられるが、

これらに限定はされない。

【 0 0 5 6 】

カソードを介して発光を観察する場合には、当該カソードは透明又はほぼ透明でなければならない。このような用途の場合、金属が薄くなければならないか、又は透明導電性酸化物もしくはこれら材料の組合せを使用しなければならない。透光性カソードについては、米国特許第4885211号、米国特許第5247190号、米国特許第5703436号、米国特許第5608287号、米国特許第5837391号、米国特許第5677572号、米国特許第5776622号、米国特許第5776623号、米国特許第5714838号、米国特許第5969474号、米国特許第5739545号、米国特許第5981306号、米国特許第6137223号、米国特許第6140763号、米国特許第6172459号、米国特許第6278236号、米国特許第6284393号、JP3234963号及び欧州特許第1076368号に詳しく記載されている。カソード材料は、熱蒸発法、電子ビーム蒸発法、イオンスパッタ法又は化学的気相成長法により付着させることが典型的である。必要な場合には、例えば、マスク介在蒸着法、米国特許第5276380号及び欧州特許出願公開第0732868号明細書に記載の一体型シャドーマスク法、レーザーアブレーション法及び選択的化学的気相成長法をはじめとする多くの周知の方法により、パターンを形成させてもよい。

【 0 0 5 7 】

場合によっては、必要に応じて、有機ELユニットのLELとETLを、発光と電子輸送の両方を支援する機能を発揮する単一層にすることが可能である。当該技術分野では、ホストとして使用できるHTLに発光性ドーパントを添加してもよいことも知られている。白色発光性OLEDを製造するため、1又は2以上の層に複数のドーパントを添加することができ、例えば、青色発光性材料と黄色発光性材料、シアン色発光性材料と赤色発光性材料又は赤色発光性材料と緑色発光性材料と青色発光性材料を組み合わせることができる。白色発光性デバイスについては、例えば、米国特許出願公開第2002/0025419号、米国特許第5683823号、同第5503910号、同第5405709号、同第5283182号、欧州特許第1187235号及び同第1182244号に記載されている。

【 0 0 5 8 】

本発明のデバイスには、当該技術分野で教示されているような追加の層、例えば、電子阻止層又は正孔阻止層を採用することができる。例えば、米国特許出願公開第2002/0015859号に記載されているように、正孔阻止層は、通常、リン光性発光体デバイスの効率を高めるために用いられる。

【 0 0 5 9 】

上述した有機材料は、熱蒸発法のような気相法により適宜付着されるが、流体から、例えば、薄膜形成性を高める任意のバインダーと共に溶剤から付着させてもよい。当該材料がポリマーである場合には、溶剤付着法が有用であるが、その他の方法、例えば、スパッタ法やドナーシートからの熱転写法を採用することもできる。熱蒸発法により付着すべき材料は、例えば、米国特許第6237529号明細書に記載されているように、タンタル材料を含むことが多い蒸発「ポート」から気化させることができ、また、最初にドナー支持体上に被覆し、次いで基板に近接させて昇華させてもよい。複数材料の混合物を含む層は、独立した複数の蒸発ポートを利用してもよいし、当該複数材料を予め混合した後単一のポート又はドナーシートからコーティングしてもよい。パターン化付着は、シャドーマスク、一体式シャドーマスク（米国特許第5294870号）、ドナーシートからの空間画定型感熱色素転写（米国特許第5688551号、同第5851709号及び同第6066357号）並びにインクジェット法（米国特許第6066357号）を用いて行なうことができる。

【 0 0 6 0 】

ほとんどのOLEDデバイスは湿分及び／又は酸素に対して感受性を示すため、窒素又はアルゴンのような不活性雰囲気において、アルミナ、ボーキサイト、硫酸カルシウム、クレー、シリカゲル、ゼオライト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、スルフェ

ート、金属ハロゲン化物及び金属過塩素酸塩のような乾燥剤と一緒に、封止されることが一般的である。封入法及び乾燥法として、米国特許第6226890号明細書に記載されている方法が挙げられるが、これらに限定はされない。さらに、当該技術分野では、封入用として、 SiO_x 、テフロン（登録商標）及び無機／高分子交互層のようなバリア層が知られている。

【0061】

本発明のOLEDデバイスは、所望によりその特性を高めるため、周知の各種光学効果を利用することができる。これには、透光性を極大化するための層厚の最適化、誘電体ミラー構造の付与、反射性電極の吸光性電極への交換、表示装置への遮光又は反射防止コーティングの付与、表示装置への偏光媒体の付与、又は表示装置への着色、中性濃度もしくは色変換フィルタの付与が包含される。具体的には、フィルタ、偏光子及び遮光又は反射防止コーティングを、カバーの上に、又はカバーの一部として、設けることができる。

本明細書において引用した特許明細書その他の刊行物の内容全体を本明細書の一部とする。

【実施例】

【0062】

以下の実施例は本発明のさらなる理解のために提供されるものである。簡略化のため、材料及びそれから得られた層を、以下の略号で記載する。

ITO:インジウム錫酸化物；ガラス基板上に透明アノードを形成する際に使用

CFx:フルオロカーボン重合体層；ITO上に正孔注入層を形成する際に使用

NPB: N,N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ジフェニル-ベンジジン；有機ELユニットの正孔輸送層を形成する際に使用し、また連結ユニットのp型ドーフト有機層を形成する際にホストとして使用

Alq:トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム(III)；有機ELユニットの電子輸送層及び発光層の双方を形成する際に使用し、また連結ユニットのn型ドーフト有機層を形成する際にホストとして使用

F₄-TCNQ: 2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン；連結ユニットのp型ドーフト有機層を形成する際にp型ドーバントとして使用

Li: リチウム；連結ユニットのn型ドーフト有機層を形成する際にn型ドーバントとして使用

Mg:Ag:容積比10:0.5のマグネシウム：銀；カソードを形成する際に使用

【0063】

製作したすべてのデバイスの電場発光特性を、室温において一定電源及び光度計を使用して評価した。動作安定性試験については、製作したデバイスを、20mA/cm²及び室温において動作させた。

【0064】

例1（従来型OLED：比較例）

従来型の非カスケード式OLEDを以下のように製作した。市販のガラススクラパーツールを使用して、透明ITO導電層を被覆した厚さ1.1mm以下のガラス基板を洗浄して乾燥した。ITOの厚さは約42nmであり、ITOのシート抵抗は約68Ω/□である。次いで、そのITO面を酸化的プラズマで処理して当該表面をアノードとして状態調節した。きれいなITO面上に、RFプラズマ処理チャンバ内でCHF₃ガスを分解させることにより、HILとして厚さ1nmのCFx層を付着させた。次いで、基板を真空蒸着チャンバ内に移送して、該基板の上にその他すべての層を付着させた。下記の層を、約10⁻⁴Torrの真空下で加熱ポートから昇華させ、下記の順序で付着させた。

(1)NPBからなる厚さ75nmのHTL

(2)Alqからなる厚さ60nmのETL（発光層としても作用）

(3)Mg:Agからなる厚さ約210nmのカソード

【0065】

これらの層を付着させた後、封入のため、デバイスを蒸着チャンバからドライボックス

に移送した。完成したデバイス構造をITO/CFx/NPB(75)/Alq(60)/Mg:Agと表示する。

【 0 0 6 6 】

本デバイスは、 20 mA/cm^2 を流すのに 7.3 V の駆動電圧を要した。その輝度は 495 cd/m^2 であり、その輝度効率は約 2.5 cd/A であった。動作時間に対する輝度減衰を図3に、また動作時間に対する電圧変化を図4に示す。300時間動作後、輝度は約20%低下したが、駆動電圧は基本的には変化しなかった。

【 0 0 6 7 】

例 2 (比較例)

カスケード式OLEDを以下のように製作した。市販のガラススクラパーツールを使用して、透明ITO導電層を被覆した厚さ 1.1 mm 以下のガラス基板を洗浄して乾燥した。ITOの厚さは約 42 nm であり、ITOのシート抵抗は約 $68\text{ }\Omega/\square$ である。次いで、そのITO面を酸化的プラズマで処理して当該表面をアノードとして状態調節した。きれいなITO面上に、RFプラズマ処理チャンバ内で CHF_3 ガスを分解させることにより、HILとして厚さ 1 nm のCFx層を付着させた。次いで、基板を真空蒸着チャンバ内に移送して、該基板上にその他すべての層を付着させた。下記の層を、約 10^{-4} Torr の真空下で加熱ポートから昇華させ、下記の順序で付着させた。

【 0 0 6 8 】

(1)NPBからなる厚さ 90 nm のHTL

(2)Alqからなる厚さ 30 nm のETL (発光層としても作用)

[NPB(90nm)/Alq(30nm)、EL1と表示、第1ELユニットを構成]

(3)Alqホストに1.2体積%のLiをドープしてなる厚さ 30 nm のn型ドープト有機層

(4)NPBホストに6体積%の $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ をドープしてなる厚さ 60 nm のp型ドープト有機層

[Liドープ型Alq(30nm)/ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ ドープ型NPB(60nm)が第1連結ユニットを構成]

(5)NPBからなる厚さ 30 nm のHTL

(6)Alqからなる厚さ 30 nm のLEL

(7)Alqホストに1.2体積%のLiをドープしてなる厚さ 30 nm のETL

[NPB(30nm)/Alq(30nm)/Alq:Li(30nm)、EL2と表示、第2ELユニットを構成]

(8)Mg:Agからなる厚さ約 210 nm のカソード

【 0 0 6 9 】

これらの層を付着させた後、封入のため、デバイスを蒸着チャンバからドライボックスに移送した。完成したデバイス構造をITO/CFx/EL1/Alq:Li(30nm)/NPB: $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ (60nm)/EL2/Mg:Agと表示する。

【 0 0 7 0 】

このカスケード式OLEDは、 20 mA/cm^2 を流すのに 14.3 V の駆動電圧を要した。その輝度は 1166 cd/m^2 、またその輝度効率は約 5.8 cd/A と、例1よりも2倍程度高くなった。動作時間に対する輝度減衰を図3に示す。300時間動作後、輝度は約15%低下した。動作時間に対する電圧変化を図4に示す。動作時の駆動電圧が不安定であることが明らかである。300時間動作後、駆動電圧は50%上昇した。

【 0 0 7 1 】

例 3 (発明例)

カスケード式OLEDを、例2と同様に製作したが、但し、当該連結ユニットのLiドープ型Alq層と $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ ドープ型NPB層との間に厚さ 2 nm のPbOを配置した。

本カスケード式デバイス構造をITO/CFx/EL1/Alq:Li(30nm)/PbO(2nm)/NPB: $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ (60nm)/EL2/Mg:Agと表示する。

【 0 0 7 2 】

このカスケード式OLEDは、 20 mA/cm^2 を流すのに 12.6 V の駆動電圧を要した。その輝度は 1177 cd/m^2 、またその輝度効率は約 5.9 cd/A と、例1よりも2倍程度高くなった。動作時間に対する輝度減衰を図3に示す。300時間動作後、輝度は約10%低下した。動作時間に対する電圧変化を図4に示す。駆動電圧は、300時間動作後でも基本的に変化しなかった。これは、連結ユニットのn型ドープト有機層とp型ドープト有機層

との間に、厚さ 2 nm の PbO 半導体性界面層を挿入したことによるものである。

【 0 0 7 3 】

例 4 (発明例)

カスケード式 OLED を、例 2 と同様に製作したが、但し、当該連結ユニットの Li ドープ型 Alq 層と F₄-TCNQ ドープ型 NPB 層との間に厚さ 4 nm の Sb₂O₃ を配置した。

本カスケード式デバイス構造を ITO/CFx/EL1/Alq:Li (30nm)/Sb₂O₃ (4nm)/NPB:F₄-TCNQ (60 nm)/EL2/Mg:Ag と表示する。

【 0 0 7 4 】

このカスケード式 OLED は、20 mA/cm² を流すのに 13 V の駆動電圧を要した。その輝度は 1184 cd/m²、またその輝度効率 は約 5.9 cd/A と、例 1 よりも 2 倍程度高くなった。動作時間に対する輝度減衰を図 3 に示す。300 時間動作後、輝度は約 15 % 低下した。動作時間に対する電圧変化を図 4 に示す。駆動電圧は、300 時間動作後でも基本的に変化しなかった。これは、連結ユニットの n 型ドーフト有機層と p 型ドーフト有機層との間に、厚さ 4 nm の Sb₂O₃ 半導体性界面層を挿入したことによるものである。

【 0 0 7 5 】

例 5 (発明例)

カスケード式 OLED を、例 2 と同様に製作したが、但し、当該連結ユニットの Li ドープ型 Alq 層と F₄-TCNQ ドープ型 NPB 層との間に厚さ 0.5 nm の Ag を配置した。

本カスケード式デバイス構造を ITO/CFx/EL1/Alq:Li (30nm)/Ag (0.5nm)/NPB:F₄-TCNQ (60 nm)/EL2/Mg:Ag と表示する。

【 0 0 7 6 】

このカスケード式 OLED は、20 mA/cm² を流すのに 12.7 V の駆動電圧を要した。その輝度は 1121 cd/m²、またその輝度効率 は約 5.6 cd/A と、例 1 よりも 2 倍程度高くなった。動作時間に対する輝度減衰を図 3 に示す。300 時間動作後、輝度は約 15 % 低下した。動作時間に対する電圧変化を図 4 に示す。駆動電圧は、300 時間動作後でも基本的に変化しなかった。これは、連結ユニットの n 型ドーフト有機層と p 型ドーフト有機層との間に、厚さ 0.5 nm の Ag 金属性界面層を挿入したことによるものである。

【 0 0 7 7 】

上記の実施例は、本発明によるカスケード式 OLED 構造を採用することにより、従来型の OLED と比較して顕著に高い輝度効率が実現し得ることを例証するものである。また、同一輝度で動作させた場合には、本発明によるカスケード式 OLED 構造を採用することにより、従来型の OLED と比較して顕著に長い動作寿命が実現し得る。その上、動作中には、連結ユニットに界面層を挿入したことにより、駆動電圧を安定化させることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 8 】

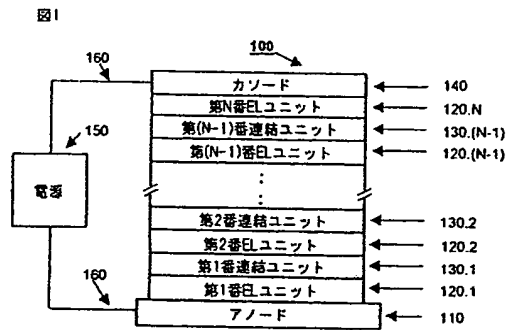
【図 1】複数の有機 EL ユニットを有し、その各有機 EL ユニット間に連結ユニットを有する、本発明によるカスケード式 OLED を示す略横断面図である。

【図 2】本発明によるカスケード式 OLED において有用な、n 型ドーフト有機層、界面層及び p 型ドーフト有機層を有する連結ユニットを示す略横断面図である。

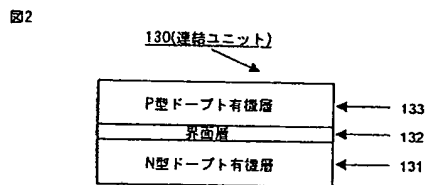
【図 3】20 mA/cm² の一定駆動電流密度下、室温で測定された、本発明によるデバイス及び比較用デバイスについて動作時間に対する輝度を示すグラフである。

【図 4】20 mA/cm² の一定駆動電流密度下、室温で測定された、本発明によるカスケード式 OLED 及び比較用デバイスについて動作時間に対する駆動電圧を示すグラフである。

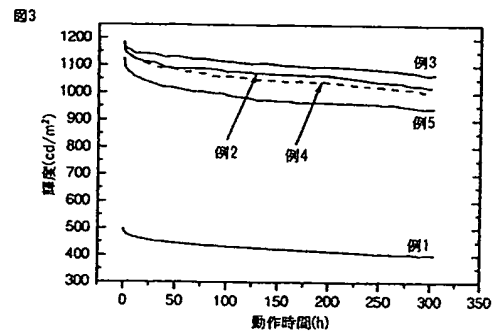
【 図 1 】



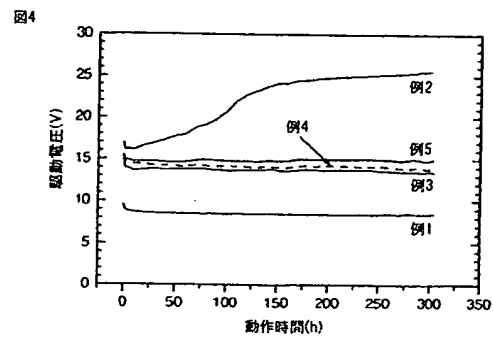
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 リアン-シェン リャオ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14620, ロチェスター, クリントウッド ドライブ 6シー

(72)発明者 ケビン ビー. クルベック

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, ルソー ドライブ 1175

(72)発明者 ダスティン エル. コンフォート

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580, ウェブスター, カントリー マナー ウェイ 136

(72)発明者 チン ダブリュ. タン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625, ロチェスター, パーク レーン 176

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB05 AB11 AB18 DA06 DB03

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)